

整理番号	H - J -	報告者氏名	中島 光一
------	---------	-------	-------

研究課題名

ボトムアップ型アプローチによるナノキューブ蛍光体の開発

<代表研究者> 機関名：茨城大学 職名：准教授 氏名：中島光一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

望遠鏡やカメラなどの光学レンズとして使用されているフッ化カルシウム (CaF₂) は蛍石型構造を有し、面心立方格子を形成し、立方晶系である。このCaF₂をナノ蛍光体として利用し、優れた蛍光材料を生み出すことが本研究の目標である。そのためには、母体結晶となるCaF₂粒子の形態を制御し、優れた蛍光特性を有する材料として生み出すことが重要となる。その形態として、本研究はナノキューブ合成を目指す。ナノキューブとはナノレベルの大きさをもつ立方体の単結晶のことである。粒子サイズが均一なナノキューブを創り出すことができれば、交互に並べてナノシートを作製することが可能になる。また、発光色が異なるナノキューブを合成し、これらを交互に集積化させることができれば、発光色を制御できる。しかし、一般的には粒度分布が揃ったナノキューブを合成する技術は難しく、創意工夫が必要である。そこで本研究では、母体結晶であるCaF₂ナノキューブを得るために液相法に着目して研究を実施した。とくに水熱合成法は水を溶媒とし、高温・高圧下で合成を行う手法で、原料を一旦溶解させ、原子レベルからボトムアップで合成することができるため、ナノ粒子合成に適した方法である。

液相反応を用いて粒子の形態制御を行う場合、溶媒の種類やpH、原料の濃度、反応温度や反応時間が重要な因子になる。室温合成および水熱合成によって得られた生成物に対して、X線回折測定を行った結果、CaF₂の生成を確認した。得られたCaF₂の結晶系は立方晶系であった。また、得られたCaF₂の形態について電子顕微鏡観察を行った結果、室温合成と水熱合成の双方を比べると形状は異なっていた。さらに、溶解度に着目し、硝酸を用いて溶液のpHを変化させて合成を行うと、pHによって形状が異なることも確認した。とくに硝酸濃度を高くしてpHを下げて水熱合成を行うと、キューブの形をしたCaF₂が得られた。その一方、硝酸濃度の増加にともない得られた生成物の収率は減少した。これは溶解度の低下にともない、生成物が析出した量も低下したためと考えられる。なお、希土類元素であるテルビウムを付活剤として加え、CaF₂を合成すると、緑色発光することも確認している。また、本研究で得られたCaF₂について、走査透過型電子顕微鏡観察を行った結果、粒子の中に空洞がなく、緻密なキューブの形状をしたCaF₂を得ることができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

発表者：○中島光一、渋川丞治、小林芳男、垣花真人

発表題目：CaF₂ ナノクリスタルの液相合成

学会名：粉体粉末冶金協会 第119回講演大会

発表年月：2017年5月

発表場所：早稲田大学

学術論文

著者：Kouichi Nakashima、Joji Shibukawa、Yoshio Kobayashi、Masato Kakihana

論文題目：CaF₂ nanocrystals synthesis that have a unique shape

論文誌名：Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy

巻号：Volume 651、Issue 4

発表年：2018年

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】

原子レベルから構造を組み立てるボトムアップ型アプローチを用いて、フッ化カルシウム (CaF_2) を母体結晶とするナノキューブ 蛍光体を開発することが本研究の目的である。ナノキューブとは、ナノレベルの大きさを有する立方体の単結晶粒子のことである。また、 CaF_2 は立方晶系で蛍石型構造を有し、光学材料として著名である。この CaF_2 ナノキューブ 蛍光体を環境調和型プロセスにより創り出すために、環境にやさしい水やアルコールを反応溶媒とし、ソルボサーマル法を用いた技術開発を実施する。将来的には、ナノキューブの単一粒径化を実施し、ナノキューブをナノシートのように集積化させ、新機能（発光色の制御）の創出を目指す。

【実験方法】

硝酸カルシウム四水和物 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] とフッ化ナトリウム [CaF] を原料に用いた。これらの原料をそれぞれ 20ml の水中に入れ、5 分間かく拌して原料を溶解した。また、粒子の形態制御を行う上で溶解度は重要な因子であるため、硝酸水溶液 (50、75、100 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を用いて pH の影響についても検討した。その後、混合し、5 分間かく拌した。かく拌後、懸濁液をテフロン容器に入れ、ステンレス製金属容器で密封し、120 $^\circ\text{C}$ で 6 時間、水熱合成を行った。水熱合成後、15,000rpm で遠心分離し、80 $^\circ\text{C}$ で乾燥することにより生成物を得た。なお、得られた生成物のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折 (XRD) および走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察により行った。STEM は加速電圧 200kV で行い、二次電子像、明視野 (BF-STEM) 像、高角散乱環状暗視野 (HAADF-STEM) 像を観察した。

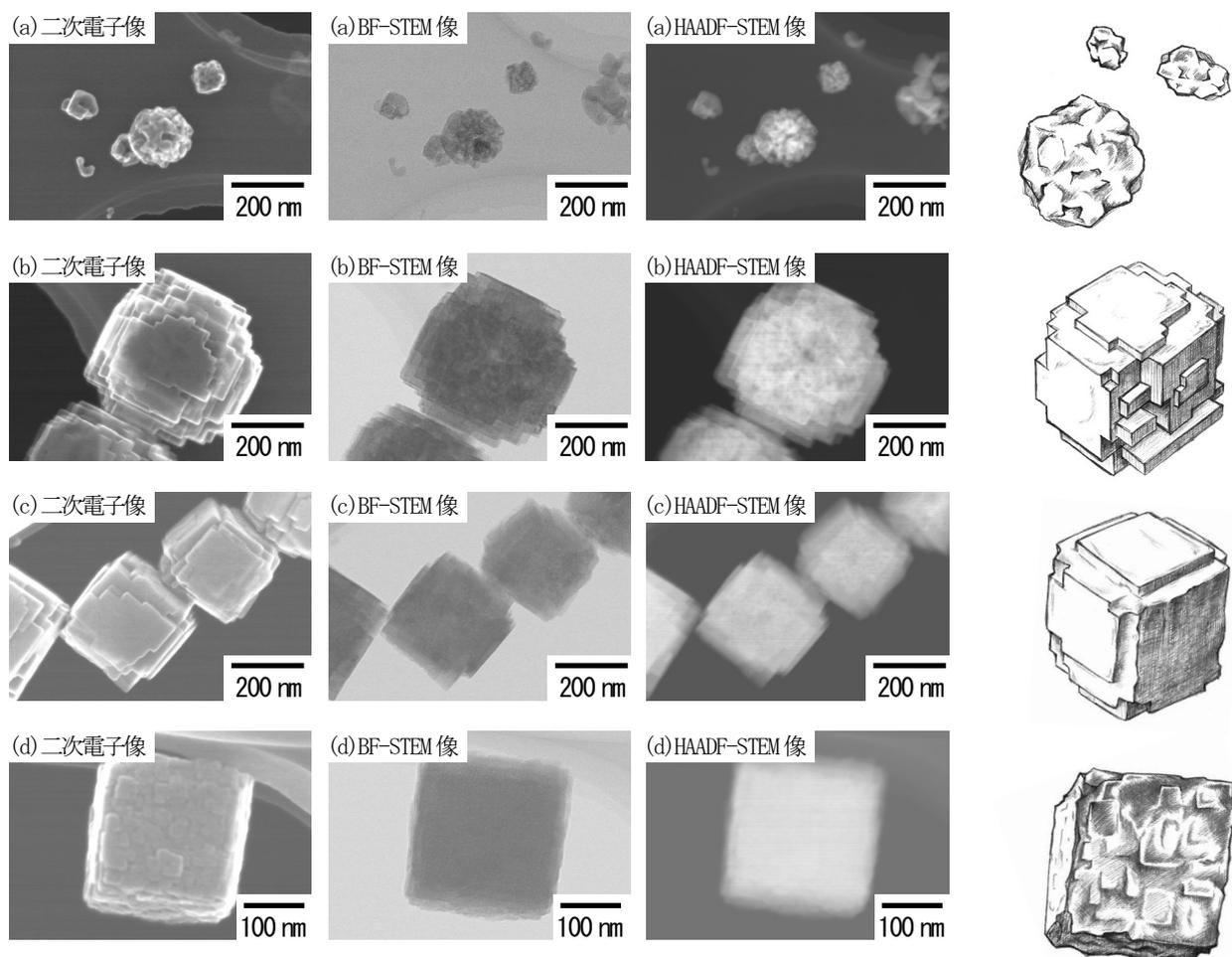


図1 CaF_2 の室温合成

溶媒として用いた硝酸の濃度 / $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (a) 0、(b) 50、(c) 75、(d) 100

【結果および考察】

粒子の形態制御を行う場合、ボトムアップ型アプローチが効果的である。原料を溶解させた後、生成物を析出させるので、原子レベルから形態を制御することが可能になる。また、ボトムアップ型アプローチによる溶液反応を行う場合、溶媒の種類や pH、原料の濃度、反応温度や反応時間が粒子の形態制御に対して重要な因子になる。溶媒の誘電率や粘性は溶媒の種類に依存し、生成する粒子の形態に影響を及ぼす。また、溶媒の pH は溶解度に影響を及ぼすので、形態制御に重要な因子になる。原料の濃度は生成する粒子の核生成および結晶成長に影響を及ぼす。反応温度や反応時間は無機合成に重要な因子である。

CaF₂の室温合成

図1は室温下でCaF₂の合成を行い、その時に得られた生成物の電子顕微鏡写真とイラストである。溶媒として、水または硝酸を用いて pH の影響について検討を行った。図1 (a)は、水を溶媒としてCaF₂を生成させたときの電子顕微鏡写真である。二次電子像、BF-STEM 像、HAADF-STEM 像から微粒子

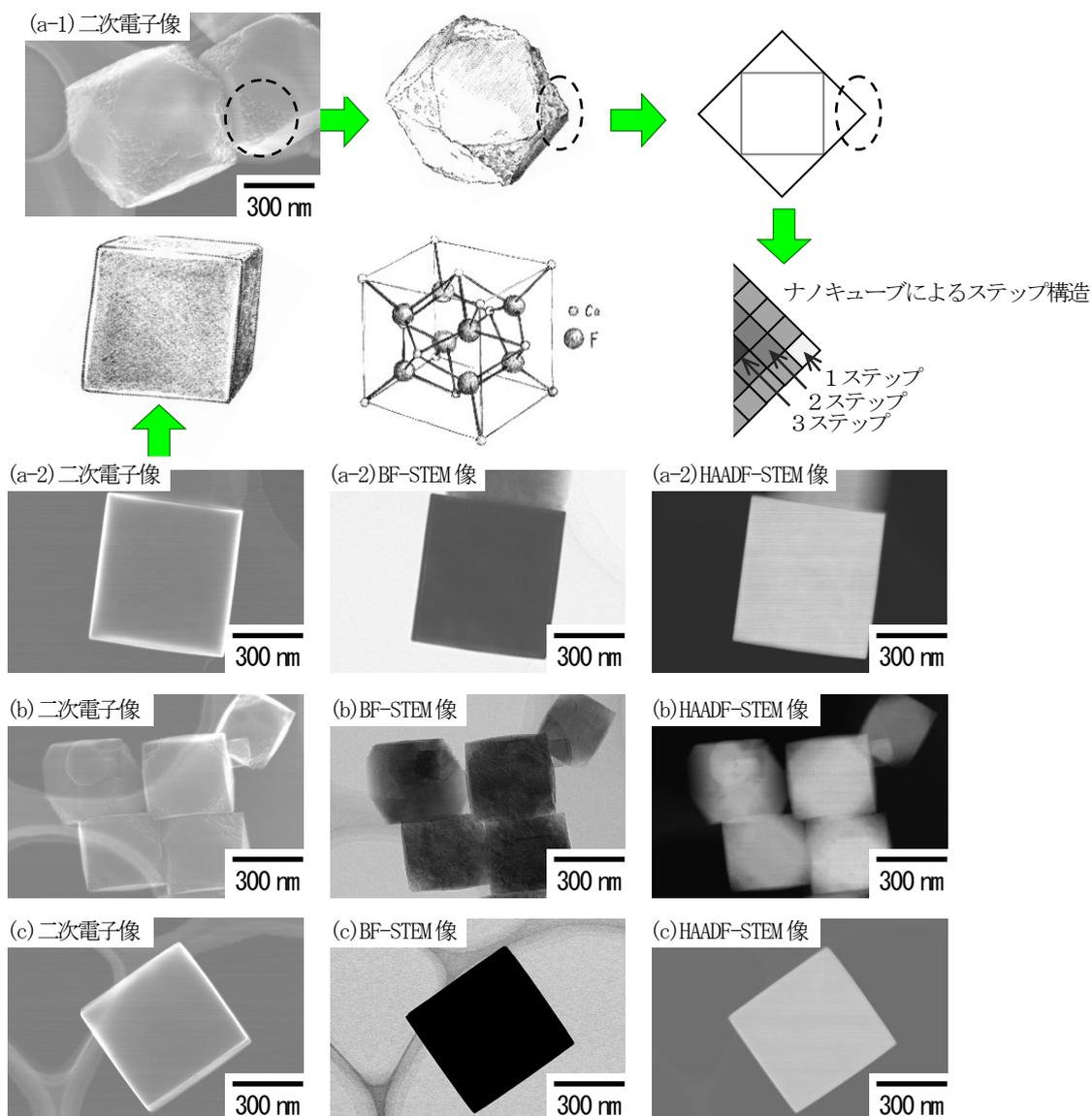


図2 CaF₂の水熱合成

溶媒として用いた硝酸の濃度 / mmol · dm⁻³ (a) 50、(b) 75、(c) 100

の生成を確認することができた。硝酸を溶媒として CaF_2 を生成させたときの電子顕微鏡写真が図 1 (b)～(d) である。溶液の pH はそれぞれ (b) 1.3、(c) 1.2、(d) 1.0 である。図 1 (b) から角やエッジが明瞭に見られ、ステップ状の粒子が生成したことを確認した。さらに硝酸濃度を濃くしていくと、ステップ状の形状が見られなくなり、キューブ状の形状の粒子が得られた [図 1 (c)、(d)]。とくに図 1 (d) の粒子の表面はフラットではなく、小さい立方体の粒子が積み重なった模様をしていた。

CaF_2 の水熱合成

水熱法は高温高压 (100°C 以上、1 気圧以上) で水系の溶媒で合成を行う手法である [文献：柳澤和道、水熱法によるセラミックス粉末の合成、*Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 12, 486-491 (2005)]。水熱法は室温下で水系溶媒を用いた合成とは異なる性質を示す。水熱温度が上昇するにつれて、飽和蒸気圧下の水の密度や誘電率は減少し、水のイオン積は増加する。そのため、溶液中のイオンが拡散しやすくなり、高い反応速度が得られ、すぐれた反応場を形成する。

図 2 は、保持温度：120°C、保持時間：6 時間の下、硝酸濃度の影響を検討した結果である。(a) から (d) の順に硝酸濃度は増加し、それによっても得られた生成物の収率は減少した。しかし、硝酸を用いて水熱合成をすることにより、形状がキューブ化した。BF-STEM 像と HAADF-STEM 像は透過した像であるが、粒子の中に空洞は見られない。この結果、粒径が数百 nm 程度あり、やや大きめの粒子ではあったが、 CaF_2 キューブ粒子を合成することができた。

溶液反応における CaF_2 の生成プロセス

図 3 は室温合成と水熱合成における CaF_2 の生成プロセスを模式的に表した図である。溶媒の pH ならびに熱処理の有無によって得られる CaF_2 の形状が異なることを確認した。低い pH で水熱処理を行うと CaF_2 はキューブの形状になることがわかった。

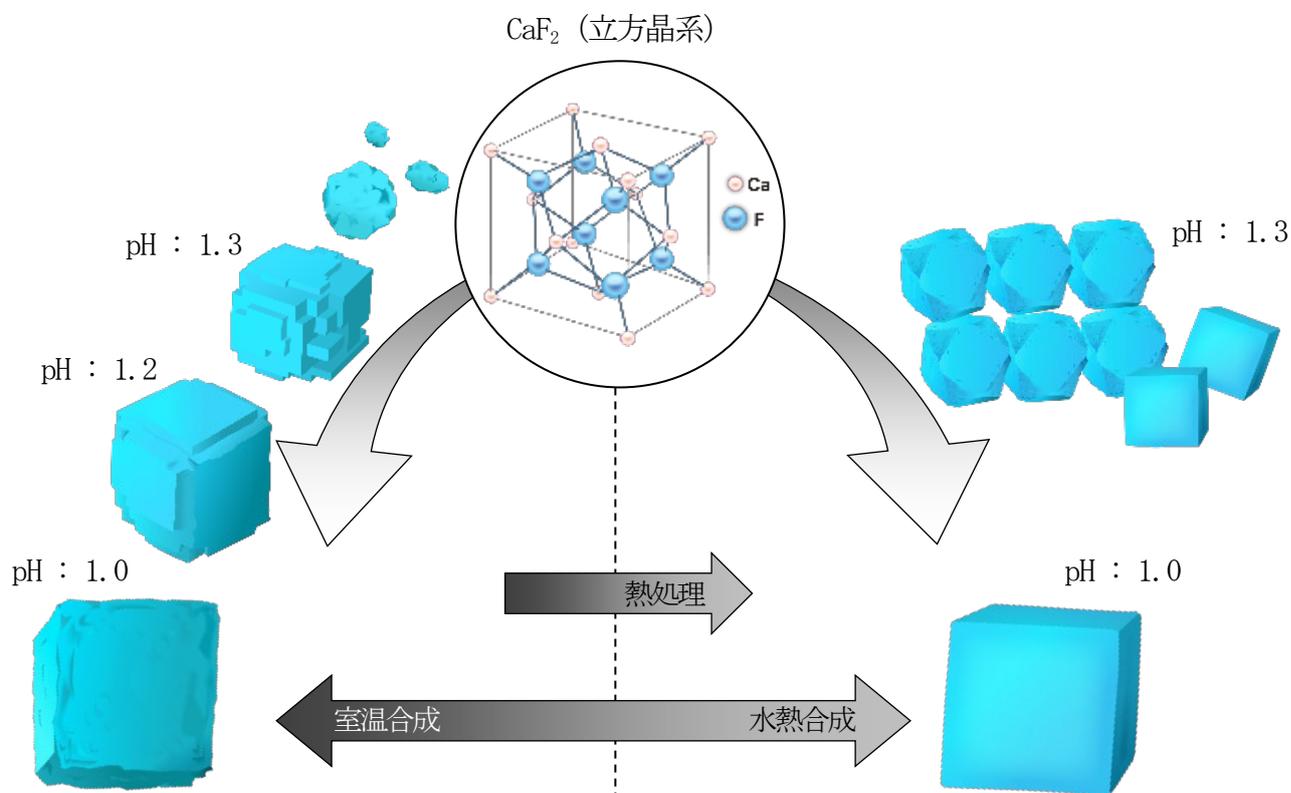


図 3 溶液反応における CaF_2 の生成プロセス